PCT WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM Internationale ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentkiassifikation 6:

A01N 43/54, 57/16, 57/12, 53/08, 43/72, 43/56, 37/28

(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: A1

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum:

23. März 1995 (23.03.95)

WO 95/07615

(21) Internationales Aktenzeichen:

PCT/EP94/03007

(22) Internationales Anmeldedatum: 8. September 1994 (08.09.94)

(30) Prioritätsdaten:

P 43 31 088.5 14. September 1993 (14.09.93) DE 14. September 1993 (14.09.93) P 43 31 089.3 DE

P 43 31 092.3

DE 14. September 1993 (14.09.93)

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): HOECHST SCHERING AGREVO GMBH [DE/DE]; Miraustrasse 54, D-13509 Berlin (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erinder/Anmelder (nur für US): KNAUF, Werner [DE/DE]; Im Kirschgarten 24, D-65817 Eppstein/Taunus (DE). WAL-TERSDORFER, Anna [AT/DE]; Rauenthaler Weg 28, D-60529 Frankfurt Am Main (DE).

(81) Bestimmungsstaaten: AM, AU, BB, BG, BR, BY, CA, CN, CZ, FL GE, HU, JP, KG, KP, KR, KZ, LK, LT, LV, MD, MG. MN, NO, NZ, PL, RO, RU, SL, SK, TJ, TT, UA, US, UZ, VN, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG), ARIPO Patent (KE, MW, SD).

Veröffentlicht

Mit internationalem Recherchenbericht

(54) Title: SYNERGISTIC PESTICIDES

(54) Bezeichnung: SYNERGISTISCHE SCHÄDLINGSBEKÄMPFUNGSMITTEL

(57) Abstract

Pesticides contain at least one compound having the formula (I), associated with at least one compound B selected from the series of phosphoric acid esters, carbamates, carboxylic acid esters, formamidines, un compounds, substances produced by micro-organisms, oximes and diacylhydrazines.

(57) Zusammenfassung

Erfindung sind Gegenstand der vorliegenden Schädlingsbekämpfungsmittel, enthaltend mindestens cine Verbindung der Formel (I) in Kombination mit mindestens einer Verbindung B ausgewählt aus der Reihe bestehend aus (I)

Phosphorsäureestern, Carbamaten, Carbonsäureestern, Formamidinen, Zinnverbindungen, durch Mikroorganismen hergestellten Stoffen, Oximen und Discylhydrazinen.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	GA	Gabon	MOR	Mauretanion
ΑŪ	Australien	GB	Vereinigtes Königreich	MW	Malawi
BB	Barbados	GB	Georgies	NE	Niger
BB	Belgien	GN	Guínea .	NL	Niederlande
BF	Burkina Paso	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BG	Bulgaries	BTU	Ungara	NZ	Neurceland
BJ	Benin	1B	friand	PL	Poles
BR	Bracilica	π	Italien	PT	Portugal
BY	Beigna	лP	Ispan	RO	Puminies
CA	Kanada	KR	Kenya	RU	Russische Föderation
OF.	Zestraje Afrikanische Republik	KG	Kirgisistan	SD	Stiden
		P	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
œ	Kongo	KR	Republik Kores	81	Slowenien
CH	Schweiz	XZ	Kasachstea	SK	Slowaket
a	Côta d'Ivoire	ш	Lichtensein	SN	Senogal
CM	Kamerus	LK	Sri Leeka	10	Techad
CN	China			TG	Togo
CZ	Techochoslowalzei	LU	Lucenburg		•
CZ	Tachochischo Republik	LV	Lettland	TJ	Tadachikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco	17	Trinidad und Tobago
DK	Dinonerk	MID	Republik Moldan	ŲA	Ukraine .
ES	Spanion	MG	Madegaskar	US	Vereinigte Stanten von Amerika
n	Pinniand	MIL	Mali	UZ	Usbeltistan
FR	Practice	MN	Mongolei	VN	Victnen

Beschreibung

Synergistische Schädlingsbekämpfungsmittel

Aus der Gruppe der 4-Amino- und 4-Alkoxypyrimidine sind Verbindungen bekannt, die insektizide und akarizide Wirkung besitzen. Diese Verbindungen werden in der P 42 08 254.4 beschrieben. Es wurde nun überraschenderweise gefunden, daß bei der Kombination dieser Pyrimidine mit bekannten Insektiziden und Akariziden synergistische Wirkungen auftreten.

Unter Synergismus versteht man die sich gegenseitig verstärkende Wirkung von zwei oder mehr Stoffen. Im vorliegenden Fall bewirkt die kombinierte Anwendung der Wirkstoffe, daß die Aufwandmengen reduziert werden können und trotzdem die gleiche Wirkung erreicht wird, bzw. daß mit den gleichen Aufwandmengen eine höhere als die zu erwartende Wirkung der einzeln eingesetzten Wirkstoffe erzielt wird (synergistischer Effekt).

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind also Schädlingsbekämpfungsmittel, enthaltend mindestens eine Verbindung der Formel I sowie deren Salze

in der

R¹ = Wasserstoff oder Methyl bedeutet,

R² = Methyl, Ethyl, Methoxy, Ethoxy oder Methoxymethyl bedeutet,

R³ = Methyl, Ethyl, Methoxy, Chlor oder Brom bedeutet,

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Osterreich	GA	Geboa	MR	Magnetanien
ΑÜ	Australies	GB	Vereinigtes Königreich	MW	Malewi
88	Barbados	GB	Georgica	NE	Niger
BE	Belgies	GN	Guinea	NL	Niederlande
	Burkina Paso	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BG.	Bulgarion	80	Ungara	NZ	Nonceland
BJ	Benin	Œ	Erland	PL	Polen
88	Brasilica	TT .	Dalien	PT	Portugal
BY	Belgras	JP	Japan	RO	Rumitnica
CA	Kanada	KR	Kenys	RU	Russische Föderation
Œ	Zestralo Afrikanische Republik	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CG	Kongo	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	526	Schweden
Œ	Schweiz	KR	Republik Kores	8I	Slowenien
a	Côto d'Tvoire	EZ	Kasachstan	SK.	Slowakzi
CM	Kamarus	LI	Liechteastein	52 1	Senogal
CN	China	LK	Sri Lanka	TD	Technol
CS	Techechoslowaksi	LU	Loxenburg	TG	Togo
cz	Tachechische Republik	LV	Lettland	TJ	Tadechikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco	77	Trinidad und Tobego
DK	Disensek	MD	Republik Moldan	UA	Ukraine
23	Spezica	MG	Madagaskar	US	Vorcinigte Stacton von Amerika
п	Pleatend	ML	Mali	UZ	Usbekistan
FR	Preakreich	MIN	Mongolei	VN	Victoria

Isothioate, Isoxathion, Malathion, Methacrifos, Methamidophos, Methidathion, Salithion, Mevinphos, Monocrotophos, Naled, Omethoate, Oxydemeton-methyl, Parathion, Parathion-methyl, Phenthoate, Phorate, Phosalone, Phosfolan, Phosmet, Phosphamidon, Phoxim, Pirimiphos-ethyl, Pirimiphos-methyl, Profenofos, Propaphos, Proetamphos, Prothiofos, Pyraclofos, Pyridapenthion, Quinalphos, Sulprofos, Temephos, Terbufos, Tetrachlorvinphos, Thiometon, Triazophos, Trichlorphon, Vamidothion;

- Aus der Gruppe der Carbamate: Aldicarb, 2-sec.-Butylphenylmethyl-carbamate (BPMC), Carbaryl, Carbofuran, Carbosulfan, Cloethocarb, Benfuracarb, Ethiofencarb, Furathiocarb, Isoprocarb, Methomyl, 5-Methyl-m-cu-menylbutyryl(methyl)carbamate, Oxamyl, Pirimicarb, Propoxur, Thiodicarb, Thiofanox, Ethyl 4,6,9-triaza-4-benzyl-6, 10-dimethyl-8-oxa7-oxo-5,11-dithia-9-dodecenoate (OK 135), 1-Methylthio(ethylideneamino)-N-methyl-N-(morpholinothio)carbamate (UC 51717);
- 3. Aus der Gruppe der Carbonsäureester: Allethrin, Alphamethrin, 5-Benzyl3-furylmethyl-(E)-(1R)-cis-2,2-di-methyl-3-(2-oxothiolan-3-ylidenemethyl)cyclopropanecarboxylate, Bioallethrin, Bioallethrin((S)-cyclopentylisomer),
 Bioresmethrin, Biphenate, (RS)-1-Cyano-1-(6-phenoxy2-pyridyl)methyl-(1RS)-trans-3-(4-tert.butylphenyl)-2,2dimethylcyclopropanecarboxylate (NCI 85193), Cycloprothrin,
 Cyhalothrin, Cypermethrin, Cyphenothrin, Deltamethrin, Empenthrin,
 Esfenvalerate, Fenfluthrin, Fenpropathrin, Fenvalerate, Flucythrinate,
 Flumethrin, Fluvalinate (D-isomer), Permethrin, Pheothrin ((R)-Isomer),
 d-Prallethrin, Pyrethrine (natūrliche Produkte), Resmethrin, Tefluthrin,
 Tetramethrin, Tralomethrin;
- 4. Aus der Gruppe der Amidine: Amitraz, Chlordimeform;
- 5. Aus der Gruppe der Zinnverbindungen: Cyhexatin, Fenbutatinoxide;

- Andere bevorzugte Kombinationspartner für Pyrimidine der Formel I sind: 6. Abamectin, Bacillus thuringiensis, Bensultap, Binapacryl, Bromopropylate, Buprofezin, Camphechlor, Cartap, Chlorobenzilate, Chlorfluazuron, 2-(4-(Chlorphenyl)-4,5-diphenylthiophen (UBI-T 930), Clofentezine, Cyclopropancarbonsäure-(2naphthylmethyl)ester (Ro12-0470), Cyromazin, N-(3,5-Dichlor-4-(1,1,2,3,3,3-hexafluor-1propyloxy)phenyl)carbamoyl)-2-chlorbenzcarboximidsäureethylester, DDT, Dicofol, N-(N-(3,5-Di-chlor-4-(1,1,2,2-tetrafluorethoxy)phenylamino)carbonyl)-2,6-difluorbenzamid (XRD 473), Diflubenzuron, N-(2,3-Dihydro-3-methyl-1,3-thiazol-2-ylidene)-2,4-xylidine, Dinobuton, Dinocap, Endosulfan, Ethofenprox, (4-Ethoxyphenyl)-(dimethyl)(3-(3phenoxyphenyl)propyl)silan, (4-Ethoxyphenyl) (3-(4-fluoro-3-phenoxyphenyl)propyl)dimethylsilan, Fenoxycarb, 2-Fluoro-5-(4-(4-ethoxyphenyl)-4-methyl-1-pentyl)diphenylether (MTI 800), Granulose- und Kernpolyederviren, Fenthiocarb, Flubenzimine, Flucycloxuron, Flufenoxuron, Gamma-HCH, Hexythiazox, Hydramethylnon (AC 217300), Ivermectin, 2-Nitromethyl-4,5-dihydro-6H-thiazin (SD 52618), 2-Nitromethyl-3,4-dihydrothiazol (SD 35651), 2-Nitromethylene-1,2-thiazinan-3-ylcarbamaldehyde (WL 108477), Propargite, Teflubenzuron, Tetradifon, Tetrasul, Thiocyclam und Triflumuron.
- Aus der Gruppe der Oxime die Verbindung Fenpyroximate (Verbindung der Formel III)

5

$$cH^{2} \xrightarrow{cH^{2}} 0 \xrightarrow{cH^{2}}$$

8. Aus der Gruppe der Diacylhydrazine die Verbindung Tebufenozide (Verbindung der Formel IV)

$$c + 3 - C$$

$$H$$

$$0$$

$$C + 3 - C$$

$$0$$

$$C + 3 - C$$

$$C + 3$$

Die obengenannten Wirkstoffe sind in Ch.R. Worthing, R.Y. Hance, The Pesticide Manual, British Crop.; 9th Ed., Protection Council (1991) beschrieben.

Der obengenannten Wirkstoff Fenpyroximate wurde von T. Konno et al. (Proc. 1990 Brighton Crop Prot. Conf. - Pests Dis., beschrieben (The Pesticide Manual, British Crop.; 9th Ed., Protection Council (1991)).

Der obengenannte Wirkstoff Tebufenozide (RH 5992) ist aus der Europäischen Patentanmeldung EP 236 618 (Aller et al., Rohm und Haas Comp.) bekannt.

Durch Nutzung solcher synergistischer Effekte können die Aufwandmengen der beteiligten Mischungspartner erheblich reduziert werden, und es gelingt, ein breites Spektrum von Schädlingen zu bekämpfen. Die Reduktion der Aufwandmengen betrifft nicht nur die Pyrimidine, sondern auch die Kombinationspartner bezüglich ihrer spezifischen Wirksamkeit. Der Einsatz von

- Andere bevorzugte Kombinationspartner für Pyrimidine der Formel I sind: 6. Abamectin, Bacillus thuringiensis, Bensultap, Binapacryl, Bromopropylate, Buprofezin, Camphechlor, Cartap, Chlorobenzilate, Chlorfluazuron, 2-(4-(Chlorphenyl)-4,5-diphenylthiophen (UBI-T 930), Clofentezine, Cyclopropancarbonsäure-(2naphthylmethyl)ester (Ro12-0470), Cyromazin, N-(3,5-Dichlor-4-(1,1,2,3,3,3-hexafluor-1propyloxy)phenyl)carbamoyl)-2-chlorbenzcarboximidsäureethylester, DDT, Dicofol, N-(N-(3,5-Di-chlor-4-(1,1,2,2-tetrafluorethoxy)phenylamino)carbonyl)-2,6-difluorbenzamid (XRD:473), Diflubenzuron, N-(2,3-Dihydro-3-methyl-1,3-thiazol-2-ylidene)-2,4-xylidine, Dinobuton, Dinocap, Endosulfan, Ethofenprox, (4-Ethoxyphenyl)-(dimethyl)(3-(3phenoxyphenyi)propyi)silan, (4-Ethoxyphenyi) (3-(4-fluoro-3-phenoxyphenyl)propyl)dimethylsilan, Fenoxycarb, 2-Fluoro-5-(4-(4-ethoxyphenyl)-4-methyl-1-pentyl)diphenylether (MTI 800), Granulose- und Kernpolyederviren, Fenthiocarb, Flubenzimine, Flucycloxuron, Flufenoxuron, Gamma-HCH, Hexythiazox, Hydramethylnon (AC 217300), Ivermectin, 2-Nitromethyl-4,5-dihydro-6H-thiazin (SD 52618), 2-Nitromethyl-3,4-dihydrothiazol (SD 35651), 2-Nitromethylene-1,2-thiazinan-3-ylcarbamaldehyde (WL 108477), Propargite, Teflubenzuron, Tetradifon, Tetrasul, Thiocyclam und Triflumuron.
- 7. Aus der Gruppe der Oxime die Verbindung Fenpyroximate (Verbindung der Formel III)

Aus der Ordnung der Orthoptera z.B. Blatta orientalis und Periplaneta americana, Leucophaea maderae, Blattella germanica, Acheta domesticus, Gryllotalpa spp., Locusta migratoria migratorioides, Melanoplus differentialis und Schistocerca gregaria.

Aus der Ordnung des Isoptera z.B. Reticulitermes_spp...

Aus der Ordnung der Anoplura z.B. Phylloxera vastatrix, Pemphigus spp., Pediculus humanus corporis, Haematopinus spp. und Linognathus spp.

Aus der Ordnung der Mallophaga z.B. Trichodectes spp. und Damalinea spp.

Aus der Ordnung der Thysanoptera z.B. Hercinothrips femoralis und Thrips tabaci.

Aus der Ordnung der Heteroptera z.ß. Eurygaster spp., Dysdercus intermedius, Piesma quadrata, Cimex lectularius, Rhodnius prolixus und Triatoma spp.

Aus der Ordnung der Homoptera z.B. Aleurodes brassicae, Bemisia tabaci, Trialeurodes vaporariorum, Aphis gossypii, Brevicoryne brassicae, Cryptomyzus ribis, Doralis fabae, Doralis pomi, Eriosoma lanigerum, Hyalopterus arundinis, Macrosiphum avenae, Myzus spp., Phorodon humuli, Rhopalosiphum padi, Empoasca spp., Euscelus bilobatus, Nephotettix cincticeps, Lecanium corni, Saissetia oleae, Laodelphax striatellus, Nilaparvata lugens, Aonidiella aurantii, Aspidiotus hederae, Pseudococcus spp. und Psylla spp.

Aus der Ordnung der Lepidoptera z.B. Pectinophora gossypiella, Bupalus piniarius, Cheimatobia brumata, Lithocolletis blancardella, Hyponomeuta padella, Plutella maculipennis, Malacosoma neustria, Euproctis chrysorrhoea, Lymantria spp., Bucculatrix thurberiella, Phyllocnistis citrella, Agrotis spp., Euxoa spp., Feltia spp., Earias insulana, Heliothis spp., Laphygma exigua, Mamestra brassicae, Panolis flammea, Prodenia litura, Spodoptera spp., Trichoplusia ni,

Carpocapsa pomonella, Pieris spp., Chilo spp., Pyrausta nubilalis, Ephestia kuehniella, Galleria mellonella, Cacoecia podana, Capua reticulana, Choristoneura fumiferana, Clysia ambiguella, Homona magnanima und Tortrix viridana.

Aus der Ordnung der Coleoptera z.B. Anobium punctatum, Rhizopertha dominica, Bruchidius obtectus, Acanthoscelides obtectus, Hylotrupes bajulus, Agelastica alni, Leptinotarsa decemlineata, Phaedon cochleariae, Diabrotica spp., Psylloides chrysocephala, Epilachna varivestis, Atomaria spp., Oryzaephilus surinamensis, Anthonumus spp., Sitophilus spp., Otiorrhynchus sulcatus, Cosmopolites sordidus, Ceuthorrhynchus assimilis, Hypera postica, Dermestes spp., Trogoderma spp., Anthrenus spp., Attagenus spp., Lyctus spp., Meligethes aeneus, Ptinus spp., Niptus hololeucus, Gibbium psylloides, Tribolium spp., Tenebrio molitor, Agriotes spp., Conoderus spp., Melolontha melolontha, Amphimallon solstitialis und Costelytra zealandica.

Aus der Ordnung der Hymenoptera z.B. Diprion spp., Hoplocampa spp., Lasius spp., Monomorium pharaonis und Vespa spp.

Aus der Ordnung der Diptera z.B. Aedes spp., Anopheles spp., Culex spp., Drosophila melanogaster, Musca spp., Fannia spp., Calliphora erythrocephala, Lucilia spp., Chrysomyia spp., Cuterebra spp., Gastrophilus spp., Hypobosca spp., Stomoxys spp., Oestrus spp., Hypoderma spp., Tabanus spp., Tannia spp., Bibio hortulanus, Oscinella frit, Phorbia spp., Pegomyia hyoscyami, Ceratitis capitata, Dacus oleae und Tipula paludosa.

Aus der Ordnung der Siphonaptera z.B. Xenopsylla cheopis und Ceratophyllus spp. Aus der Ordnung der Arachnida z.B. Scorpio maurus und Latrodectus mactans.

Aus der Klasse der Helminthen z.B. Haemonchus, Trichostrongulus, Ostertagia. Cooperia, Chabertia, Strongyloides, Oesophagostomum, Hyostrongulus,

Ancylostoma, Ascaris und Heterakis sowie Fasciola und pflanzenschädigende Nematoden, wie z.B. solche der Gattungen Meloidogyne, Heterodera, Ditylenchus, Aphelenchoides, Radopholus, Globodera, Pratylenchus, Longidorus und Xiphinema.

Die Erfindung betrifft auch insektizide und akarizide Mittel, die außer den Wirkstoffen von Typ A und B geeignete Formulierungshilfsmittel enthalten.

Der Wirkstoffgehalt der aus den handlesüblichen Formulierungen bereiteten Anwendungsformen kann von 0,0001 bis zu 99 Gew.-% Wirkstoff, vorzugsweise zwischen 2 und 95 Gew.-% liegen.

Die Anwendung geschieht in einer den Anwendungsformen angepaßten üblichen Weise.

Sie können auf verschiedene Art formuliert werden, je nachdem wie es durch die biologischen und/oder chemisch-physikalischen Parameter vorgegeben ist. Als Formulierungsmöglichkeiten kommen daher in Frage:

Spritzpulver (WP), emulgierbare Konzentrate (EC), wäßrige Lösungen (SC), Emulsionen, versprühbare Lösungen, Dispersionen auf Öl- oder Wasserbasis (SC), Suspoemulsionen (SC), Stäubemittel (DP), Beizmittel, Granulate in Form von Mikro-, Sprüh-, Aufzugs- und Adsorptionsgranulaten, wasserdispergierbare Granulate (WG), ULV-Formulierungen, Mikrokapseln, Wachse oder Köder.

Diese einzelnen Formulierungstypen sind im Prinzip bekannt und werden beispielsweise beschrieben in Winnacker-Küchler, "Chemische Technologie", Band 7, C. Hauser Verlag München, 4. Aufl. 1986; van Falkenberg, "Pesticides Formulations", Marcel Dekker N.Y., 2nd Ed. 1972-73; K. Martens, "Spray Drying Handbook", 3rd Ed. 1979, G. Goodwin Ltd. London.

Die notwendigen Formulierungshilfsmittel wie Inertmaterialien, Tenside,
Lösungsmittel und weitere Zussatzstoffe sind ebenfalls bekannt und werden
beispielsweise beschrieben in: Watkins, "Handbook of Insecticide Dust Diluents
and Carriers", 2nd Ed., Darland Books, Caldwell N.J.; H.v.Olphen, "Introduction
to Clay Colloid Chemistry", 2nd Ed., J. Wiley & Sons, N.Y.; Marschen,
"Solvents Guide", 2nd Ed., Interscience, N.Y. 1950; McCutcheon's,
"Detergents and Emulsifiers Annual", MC Publ. Corp., Ridgewood N.J.; Sisley
and Wood, "Encyclopedia of Surface Active Agents", Chem. Publ. Co. Inc.,
N.Y. 1964; Schönfeldt, "Grenzflächenaktive Äthylenoxidaddukte", Wiss.
Verlagsgesell., Stuttgart 1976; Winnacker-Küchler, "Chemische Technologie",
Band 7, C. Hauser Verlag München, 4. Aufl. 1986.

Spritzpulver sind in Wasser gleichmäßig dispergierbare Präparate, die neben dem Wirkstoff außer einem Verdünnungs- oder Inertstoff noch Netzmittel, z.B. polyoxethylierte Alkylphenole, polyoxethylierte Fettalkohole, Alkyl- oder Alkylphenol-sulfonate und Dispergiermittel, z.B. ligninsulfonsaures Natrium, 2,2'-dinaphthylmethan-6,6'-disulfonsaures Natrium, dibutylnaphthalin-sulfonsaures Natrium oder auch oleoylmethyltaurinsaures Natrium enthalten.

Emulgierbare Konzentrate werden durch Auflösen des Wirkstoffes in einem organischen Lösungsmittel, z.B. Butanol, Cyclohexanon, Dimethylformamid, Xylol oder auch höhersiedenden Aromaten oder Kohlenwasserstoffen unter Zusatz von einem oder mehreren Emulgatoren hergestellt. Als Emulgatoren können beispielsweise verwendet werden: Alkylarylsulfonsaure Calcium-Salze wie Ca-dodecylbenzol-sulfonat oder nichtionische Emulgatoren wie Fettsäurepolyglykolester, Alkylarylpolyglykolether, Fettalkoholpolyglykolether, Propylenoxid-Ethylenoxid-Kondensationsprodukte, Alkylpolyether, Sorbitanfettsäureester, Polyoxyethylensorbitan-Fettsäureester oder Polyoxethylensorbitester.

Stäubemittel erhält man durch Vermahlen des Wirkstoffes mit fein verteilten festen Stoffen, z.B. Talkum, natürlichen Tonen wie Kaolin, Bentonit, Pyrophillit

oder Diatomeenerde. Granulate können entweder durch Verdüsen des Wirkstoffes auf adsorptionsfählges, granuliertes Inertmaterial hergestellt werden oder durch Aufbringen von Wirkstoffkonzentraten mittels Klebemitteln, z.B. Polyvinylalkohol, polyacrylsaurem Natrium oder auch Mineralölen, auf die Oberfläche von Trägerstoffen wie Sand, Kaolinite oder von granuliertem Inertmaterial. Auch können geeignete Wirkstoffe in der für die Herstellung von Düngemittelgranulaten üblichen Weise - gewünschtenfalls in Mischung mit Düngemitteln - granuliert werden.

In Spritzpulvern beträgt die Wirkstoffkonzentration z.B. etwa 10 bis 90 Gew.-%, der Rest zu 100 Gew.-% besteht aus üblichen Formulierungsbestandteilen. Bei emulgierbaren Konzentraten kann die Wirkstoffkonzentration etwa 5 bis 80 Gew.-% betragen. Staubförmige Formulierungen enthalten meistens 5 bis 20 Gew.-% an Wirkstoff, versprühbare Lösungen etwa 2 bis 20 Gew.-%. Bei Granulaten hängt der Wirkstoffgehalt zum Teil davon ab, ob die wirksame Verbindung flüssig oder fest vorliegt und welche Granulierhilfsmittel, Füllstoffe usw. verwendet werden.

Daneben enthalten die genannten Wirkstofformulierungen gegebenenfalls die jeweils üblichen Haft-, Netz-, Dispergier-, Emulgier-, Penetrations-, Lösungsmittel, Füll- oder Trägerstoffe. Zur Anwendung werden die in handelsüblicher Form vorliegenden Konzentrate gegebenenfalls in üblicher Weise verdünnt, z.B. bei Spritzpulvern, emulgierbaren Konzentraten, Dispersionen und teilweise auch bei Mikrogranulaten mittels Wasser. Staubförmige und granulierte Zubereitungen sowie versprühbare Lösungen werden vor der Anwendung üblicherweise nicht mehr mit weiteren inerten Stoffen verdünnt.

Mit den äußeren Bedingungen wie Temperatur, Feuchtigkeit u.a. variiert die erforderliche Aufwandmenge. Sie kann innerhalb weiter Grenzen schwanken, d.h. zwischen 0,0001 und 10 kg/ha oder mehr Aktivsubstanz, vorzugsweise liegt sie jedoch zwischen 0,0001 und 1 kg/ha.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe können in ihren handelsüblichen Formulierungen sowie in den aus diesen Formulierungen bereiteten Anwendungsformen in Mischungen mit anderen Wirkstoffen, wie Insektiziden, Lockstoffen, Sterilantien, Akariziden, Nematiziden, Fungiziden, wachstumsregulierenden Stoffen oder Herbiziden vorliegen.

Die nachfolgenden Beispiele dienen zur Erläuterung der Erfindung:

Bei der Durchführung der biologischen Beispiele wurden Tankmischungen der Wirkstoffe in geeigneten Formulierungen ausgebracht. Die in den Beispielen eingesetzte Verbindung A ist insbesondere bevorzugt und hat die allgemeine Formel I, in der

R¹ Wasserstoff,

R² Ethyl,

R³ Chlor,

X NH,

E eine direkte Bindung und

Q 4-tert-Butylcyclohexyl, in cis-Konfiguration zu E, bedeutet.

1. Einsatz von Phosphorverbindungen als Kombinationspartner

Prüfobjekt: Tetranychus urticae (Bohnenspinnmilben)

Wirkspflanze: Phaseolus vulgaris (Bohnen)

Applikationsmethode: Spritzen der Pflanze bis zum beginnenden Abtropfen

Versuchsdauer: 7 Tage

Verbindung	Wirkstoffkonz. (ppm)	% Mortalität	
A	2	40	
Triazaphos (B1)	1	35	
A + B1	2 + 1	100	

13

Prüfobjekt:

Aphis fabae (Schwarze Bohnenlaus)

Wirkspflanze:

Vicia faba (Ackerbohne)

Applikationsmethode:

s.o.

Versuchsdauer:

3 Tage

Verbindung	Wirkstoffkonz. (ppm)	% Mortalität
Α	1	40
Triazaphos (B1)	4	0
A + B1	1 + 4	90
A	1	40
Heptenophos (B2)	1	0
A + B2	1 +1	80

Prüfobjekt:

Agrotis segetum

Wirkspflanze:

Prüfung erfolgt auf künstlicher Futterdiät

Applikationsmethode:

Spritzen der ca. 1 mm dicken Futterdiät mit Mengen

entsprechend 600 I/ha

Versuchsdauer:

Verbindung	Wirkstoffkonz. (ppm)	% Mortalität
Α .	125	40
Heptenaphos (B2)	250	• 0
A + B2	125 + 250	90

2. Einsatz von Carbonsäureestern als Kombinationspartner

Prüfobjekt:

Aphis fabae

Wirkspflanze:

Vicia faba

Applikationsmethode:

s.o.

Versuchsdauer:

3 Tage

Verbindung	Wirkstoffkonz. (ppm)	% Mortalität	
A	1	40	
Deltamethrin (B3)	0,1	0	
A + B3	1 + 0,1	70	

Prüfobjekt:

Tetranychus urticae (Bohnenspinnmilben)

Wirkspflanze:

Phaseolus vulgaris (Bohnen)

Applikationsmethode:

Spritzen bis zum beginnenden Abtropfen

Versuchsdauer:

Verbindung	Wirkstoffkonz. (ppm)	% Mortalität	
A	1	10	•
Deltamethrin (B3)	16	10	
A + B3	1 + 16	60	

15

Prüfobjekt:

Agrotis segetum (Wintersaateule)

Wirkspflanze:

Prüfung erfolgt auf künstlicher Futterdiät

Applikationsmethode:

Spritzen der ca. 1 mm dicken Futterdiät mit Mengen

entsprechend 600 I/ha

Versuchsdauer:

5 Tage

Verbindung	Wirkstoffkonz. (ppm)	% Mortalität	
A	16	. 0	•
Deltamethrin (B3)	0,125	60	
A + B3	16 + 0,125	100	

3. Einsatz von Endosulfan als Kombinationspartner

Prüfobjekt:

Agrotis segetum

Wirkspflanze:

Prüfung erfolgt auf künstlicher Futterdiät

Applikationsmethode:

Spritzen der ca. 1 mm dicken Futterdiät mit Mengen

entsprechend 600 I/ha

Versuchsdauer:

Verbindung	Wirkstoffkonz. (ppm)	% Mortalität	
A	63	20	_
Endosulfan (B4)	63	40	
A + B4	63 + 63	90	

4. Einsatz von Fenpyroximate als Kombinationspartner-

Prüfobjekt:

Tetranychus urticae (Bohnenspinnmilben)

Wirkspflanze:

Phaseolus vulgaris (Bohnen)

Applikationsmethode:

Spritzen bis zum beginnenden Abtropfen

Versuchsdauer:

7 Tage

Verbindung	Wirkstoffkonz. (ppm)	% Mortalität
A	2	35
Fenpyroximate (B5)	1	25
A + B5	2 + 1	97
A	1	10
B 5	0,5	10
A + B5	1 + 0,5	50

Prüfobjekt:

Agrotis segetum (Larven L₃)

Wirkspflanze:

Prüfung auf Petrischale mit künstlicher Futterdiät.....

Applikationsmethode:

Spritzen der ca. 1 mm dicken Futterdiät mit Mengen

entsprechend 600 I/ha

Versuchsdauer:

Verbindung	Wirkstoffkonz. (ppm)	% Mortalität
A	31	10
85	31	10
A + B5	31 + 31	60
Ä	63	30
. B5	63	20
A + B5	63 + 63	90

17

5. Einsatz von Tebufenozide als Kombinationspartner

Prüfobjekt: Diabrotica undecimpunctata (jeweils 10 Larven)

Wirkspflanze: Prüfung erfolgt auf Petrischale mit Filterpapier ohne

Futter

Applikationsmethode: Pipettieren von 1 ml Lösung auf das Filterpapier

Versuchsdauer: 2 Tage bei 28° C im Dunkeln

Verbindung	Wirkstoffkonz. (ppm)	% Mortalität
Α .	0,5	50
Tebufenozide (B6)	16	0
A + B6	0.5 + 16	70
. A	1	80
В6	. 31	0
A + B6	1+31	100

Patentansprüche

 Schädlingsbekämpfungsmittel, enthaltend mindestens eine Verbindung der Formel I sowie deren Salze

in der

R¹ = Wasserstoff oder Methyl bedeutet,

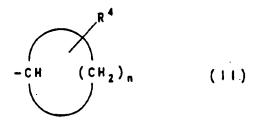
R² = Methyl, Ethyl, Methoxy, Ethoxy oder Methoxymethyl bedeutet,

R³ = Methyl, Ethyl, Methoxy, Chlor oder Brom bedeutet,

X = NH oder Sauerstoff

E = eine direkte Bindung

eine in Position 3 oder 4 substituierte Cycloalkylgruppe der allgemeinen
 Formel II bedeutet,



worin

n 4 oder 5 bedeutet,

R⁴ (C₃-C₅)-Alkyl bedeutet und R⁴ vorzugsweise in cis-Konfiguration zu E steht,

in Kombination mit mindestens einer Verbindung B ausgewählt aus der Reihe bestehend aus Phosphorsäureestern, Carbamaten, Carbonsäureestern, Formamidinen, Zinnverbindungen, durch Mikroorganismen hergestellten Stoffen, Oximen und Diacylhydrazinen.

- 2. Mittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie 0,1 bis 99 Gew.-% Wirkstoffe neben üblichen Formulierungshilfsmitteln enthalten.
- 3. Mittel nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß sie die Wirkstoffe in einem Gewichtsverhältnis zwischen 1: 20 und 20: 1 enthalten.
- 4. Mittel nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß sie den Wirkstoff der Formel I, in der
 - R¹ Wasserstoff,
 - R² Ethyl,
 - R³ Chlor,
 - X NH,
 - E eine direkte Bindung und
 - Q 4-tert-Butylcyclohexyl, in cis-Konfiguration zu E, bedeuten

in Kombination mit einer Verbindung ausgewählt aus der Gruppe Triazophos, Heptenophos, Deltamethrin, Endosulfan, Fenpyroxymate und Tebufenozide enthalten.

Verfahren zur Herstellung eines Mittels nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß man die Wirkstoffe in einer üblichen Formulierung aus der Gruppe, enthaltend Spritzpulver, emulgierbare Konzentrate, wäßrige Lösungen, Emulsionen, versprühbare Lösungen, Dispersionen auf Öl- oder Wasserbasis, Suspoemulsionen, Suspensionskonzentrate, ölmischbare Lösungen, Kapselsuspensionen, Granulate in Form von Mikro-, Sprüh-, Aufzugs- und Adsorptionsgranulaten, Stäubemittel, Beizmittel, Boden- oder Streugranulate, wasserdispergierbare Granulate, ULV-Formulierungen, Mikrokapseln und Wachse, formuliert.

- 6. Verfahren zur Bekämpfung von unerwünschten Insekten und Akariden, dadurch gekennzeichnet, daß man eine wirksame Menge eines Mittels nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4 appliziert.
- 7. Verwendung der insektiziden Mittel nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5 zur Schädlingsbekämpfung.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No. PCT/EP 94/03007

Int.Cl.	SSIFICATION OF SUBJECT MATTER 6 A01N 43/54, A01N 57/16, A01N A01N 43/56, A01N 37/28	57/12, A01N 53/08, A01	N 43/72,
According to	A01N 43/56, A01N 37/28 o International Patent Classification (IPC) or to both	national classification and IPC	
B. FIEL	DS SEARCHED		
	cumentation searched (classification system followed by	classification symbols)	
Int.Cl.	6 A01N 		
Documentati	on searched other than minimum documentation to the ex	ttent that such documents are included in th	e fields searched
Electronic da	ta base consulted during the international search (name o	f data base and, where practicable, search to	erms used)
•			
C. DOCU	MENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where ap	propriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P,X	WO,A1,9319050 (HOECHST AKTIEN 30 September 1993 (30.09.93), line 3, claims 9-17	IGESELLSCHAFT), page 14 – page 22,	1-3,5-7
X	EP,A1,0519211 (HOECHST AKTIEN 23 December 1992 (23.12.92), line 40 - page 29, line 8, cla	page 23,	1-3,5-7
X	EP,A2,0323757 (UBE INDUSTRIES, (12.07.89), page 9, line 1 - 1 table 1, examples 9,12,16,21,1	ine 41, claims,	1-3,5-7
X	EP,A1,0534341 (HOECHST AKTIENG 31 March 1993 (31.03.93), pag page 17, line 44, page 40, No. claims	ge 12, line 18 -	1-3,5-7
Furthe	r documents are listed in the continuation of Box C.	See patent (amily annex.	
"A" docume	categories of cited documents: nt defining the general state of the art which is not considered	"I" later document published after the inter date and not in conflict with the applie the principle or theory underlying the	cation but cited to understand
"E" earlier d	particular relevance ocussest but published on or after the international filing date at which may throw doubts on priority claim(s) or which is	"X" document of particular relevance; the considered novel or cannot be considered above to cannot be considered to the document is taken along when the document is taken along the construction.	claimed invention cannot be
special :	establish the publication date of another citation or other reason (as specified) at referring to an oral disclosure, use, exhibition or other	"Y" document of particular relevance; the considered to involve an inventive	claimed invention cannot be step when the document is
means "P" docume	at published prior to the international filling date but later than rity date claimed	combined with one or more other such being obvious to a person skilled in the "&" document member of the same patent	se art
Date of the	actual completion of the international search	Date of mailing of the international sea	rch report
	mber 1994 (18.11.94)	28 December 1994 (28.1	•
Name and o	nailing address of the ISA/	Authorized officer	
Europea Facsimile N	n Patent Office	Telephone No.	
i - ereimie N	O.	I TELEDITORE NO.	

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

01/10/94

International application No.
PCT/EP 94/03007

	document arch report	Publication date		nt family ember(s)	Publication date
WO-A1-	9319050	30/09/93	AU-A- CN-A- DE-A-	3746693 1076692 4208254	21/10/93 29/09/93 16/09/93
EP-A1-	0519211	23/12/92	NONE		
EP-A2-	0323757	12/07/89	JP-A- US-A-	2085263 4931455	26/03/90 05/06/90
EP-A1-	0534341	31/03/93	AU-A- DE-A- EP-A- WO-A-	2595392 4131924 0605552 9306091	27/04/93 08/07/93 13/07/94 01/04/93

Form PCT/ISA/210 (patent family annex) (July 1992)

Internationales Aktenzeichen PCT/EP 94/03007

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPC6: A01N 43/54, A01N 57/16, A01N 57/12, A01N 53/08, A01N 43/72, A01N 43/56, A01N 37/28

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPC6: A01N

Recherte, aber nicht zum Mindestprüstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

CA

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichning der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
P,X	WO, A1, 9319050 (HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT), 30 September 1993 (30.09.93), Seite 14 - Seite 22, Zeile 3, Ansprüche 9-17	1-3,5-7
		·
x	EP, A1, 0519211 (HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT), 23 Dezember 1992 (23.12.92), Seite 23, Zeile 40 - Seite 29, Zeile 8, Ansprüche	1-3,5-7
		
X	EP, A2, 0323757 (UBE INDUSTRIES, LTD.), 12 Juli 1989 (12.07.89), Seite 9, Zeile 1 - Zeile 41, Ansprüche, Tabelle 1, Beispiele 9,12,16,21,106	1-3,5-7
	·	

X	Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen.		X Siehe Anhang Patentfamilie.
•	Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen:	T	Softere Veröffentlichung, die nach dem internationelen Anmeldedatum oder dem Prioritimeauss veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert.
'A'	Veröffentlichung, die den allgemeisen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam enzummen ist		Prioritinisates vercommunat women in the inter an air real services of the sondern near zum Verzündnis des der Erfindung zugrundellegenden Prinzips oder der ihr zugrundellegenden Theorie angegeben ist
. ₽.	älterer Dokumeni, dux jedoch erst sin oder nach dem internationalen Anmeidedatum veröffestlicht worden ist	'X'	attein suferund dieser Veröffmtlichung nicht als neu oder auf erfindenticher
***	Veröffentlichung, die gesignet ist, einen Prioriblissenspruch sweifelhaft erscheinen zu tassen, durch die das Veröffentlichungsdetung einer naderen im Recherchen- bericht genannten Veröffentlichung beiegt werden seil oder die aus einem andere besonderen Grund angegesom ist (wie ausgeführt)	-Y-	Tätigkeit beruhend betrachtet werden Veröffentlichung von besonderer Bedeutung: die bezuspruchte Erfindung bann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung auf einer oder mehrenn Veröffentlichungen dieser Kategorie in
.0.	Veröffentlichung, die nich auf eine mändliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausztallung oder undere Maßnahmen bezieht		Vertindeng gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachman unbeliegend ist
٠٩٠	Veröffentlichung, die vor dam internationalen Anmeldedatum, aber nach dem besonpruchten Prioritätsdetum veröffentlicht worden ist	*&*	Veröffentlichung, die Mitglied demniben Pstentfemilie ist
Datt	im des Abschlusses der internationalen Recherche	Abse	ndedatum des internationalen Racherchenberichts
18	November 1994	,	2 8. 12. 94

Nahme und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt Bevollmächtigter Bediensteter

Gerd Strandell
Teleforms.

Formbiatt PCT/ISA/210 (Blatt 2) (Juli 1992)

Telefaxnr.

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP 94/03007

	ING). ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN	<u> </u>
ategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
	EP, A1, 0534341 (HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT), 31 März 1993 (31.03.93), Seite 12, Zeile 18 - Seite 17, Zeile 44, Seite 40, Nr 181, Ansprüche	1-3,5-7
		
:		
	•	
•		
•		

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT
Ausgeben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören
01/10/94

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP 94/03007

	erchenbericht Extentdokument	Datum der Veröffendichung		d(er) der Itfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO-A1-	9319050	30/09/93	AU-A- CN-A- DE-A-	3746693 1076692 4208254	21/10/93 29/09/93 16/09/93
EP-A1-	0519211	23/12/92	KEINE		
EP-A2-	0323757	12/07/89	JP-A- US-A-	2085263 4931455	26/03/90 05/06/90
EP-A1-	0534341	31/03/93	AU-A- DE-A- EP-A- WO-A-	2595392 4131924 0605552 9306091	27/04/93 08/07/93 13/07/94 01/04/93